

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-209767

(43)Date of publication of application : 23.08.1989

(51)Int.Cl.

H01L 29/80

H01L 29/28

H01L 29/68

(21)Application number : 63-033935

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 18.02.1988

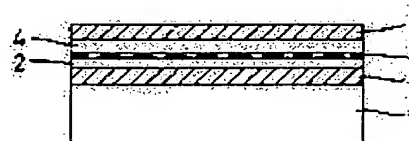
(72)Inventor : KAWADE ISAAKI
KAWADA HARUNORI
SAKAI KUNIHIRO
MATSUDA HIROSHI
TAKIMOTO KIYOSHI
YANAGISAWA YOSHIHIRO
EGUCHI TAKESHI

(54) ELECTRIC/ELECTRONIC DEVICE ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture an electric/electronic device element with an amplifying operation as observed in a multielectrode vacuum tube or the like and economically by disposing a thin organic film having insulation or semiinsulation between a pair of electrodes, and providing a control lattice region having a shape for controlling the flow of carriers in the film and simultaneously passing the carriers.

CONSTITUTION: A primary electrode 1 is provided on a substrate 6, a thin organic film 2, a control lattice layer 3 and a thin organic film layer 4 are so sequentially formed in this order thereon as to sandwich the lattice layer between the film layers, and an upper electrode 5 is further laminated thereon. The material to be applied to the films 2, 4 is needed to be of an organic material exhibiting insulation or semi-insulation, and most of organic materials may be employed. In order to form the thin organic film layer, a depositing method may be applied, and an LB method is preferable in view of controllability, easiness and its reproducibility. A single molecule film of an organic compound having hydrophobic and hydrophilic properties in one molecule or its accumulated film can be easily formed on the substrate, and an uniform and homogeneous, ultrathin organic film with the thickness of molecular order can be stably supplied over a large area.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

⑫ 公開特許公報(A)

平1-209767

⑤Int.Cl.⁴H 01 L 29/80
29/28
29/68

識別記号

庁内整理番号

V-8122-5F
6835-5F
8526-5F

④公開 平成1年(1989)8月23日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全13頁)

④発明の名称 電気・電子デバイス素子

②特 願 昭63-33935

②出 願 昭63(1988)2月18日

⑦発明者	河 出 一 佐 哲	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑦発明者	河 田 春 紀	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑦発明者	酒 井 邦 裕	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑦発明者	松 田 宏	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑦発明者	瀧 本 清	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑦発明者	柳 沢 芳 浩	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑦発明者	江 口 健	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑦出願人	キャノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
⑦代理人	弁理士 豊田 善雄		

明 細 書

1. 発明の名称

電気・電子デバイス素子

2. 特許請求の範囲

(1) 一对の電極と、該電極間に配置した有機薄膜から構成される素子において、有機薄膜中に担体である電子または正孔の流れを制御すると同時に該担体が通過しうるような形状を持つ制御格子領域を有する事を特徴とする電気・電子デバイス素子。

(2) 有機薄膜が分子内に親水性部位と疎水性部位とを有する有機化合物の薄膜であることを特徴とする特許請求の範囲第一項記載の電気・電子デバイス素子。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、電気・電子デバイス素子に関するものであり、更に詳しくは、一对の電極間に配置した有機薄膜中に制御格子領域を有することにより

三極真空管あるいは多極真空管等と同様の増幅作用を有する電気・電子デバイス素子に関する。

[従来の技術]

増幅作用を有する電気・電子デバイスとして、真空管が20世紀初めに発明され、三極真空管あるいは多極真空管等の増幅器が実用化されてきた。しかしこの真空管は真空容器が必要、大型で重い、加熱電源を必要とする、といった種々の問題点があり、現在では1947年にベル電話研究所のショックレー、バーディン、ブラッテンの3人が発明した半導体を使用したトランジスタが増幅作用を有する電気・電子デバイス素子の花形となっている。このトランジスタはバイポーラトランジスタ(以下BPTと称する)あるいは電界効果トランジスタ(以下FETと称する)等があり基本的にはn型とp型の半導体をサンドイッチ状にnpnあるいはpnpの形に接合した構造をとるもので、真空管に比べ構造が簡単で、極めて軽量・小型となり、加熱電源を必要とせず、また寿命が長いといった長所がある。しかし、その反面、BPT

にしてもFETにしても、その電流-電圧特性は電圧の増加に対して電流が飽和してしまうという特性を示しており、三極真空管に見られる様な電流-電圧特性が不飽和形となる特性は得られないという問題点があり、真空管全てをトランジスタに代替することはできなかった。この問題点を解決するものとして、三極真空管に似た構造・機能を半導体で形成した静電誘導トランジスタ(SIT: Static Induction Transistor)が提案されていた【西沢潤一 et. al の特許No.205068 (出願: 1950)】。このSITは製造技術が従来のトランジスタに比べて難しく、なかなか実用化できなかったが、近年、半導体結晶の成長技術が急進展し、実用化開発が進み現在種々のSITが開発されている。このSITは従来の半導体に比べ入力信号を忠実に増幅し、ひずみが極めて少ない、高速動作が可能、消費電力が少ない、大電力用が可能となる、などの特徴を持っている。

しかし、以上の如き種々のトランジスタは主として無機材料の半導体素子から形成されるもので

あり、一般的に高価な材料と高温処理等の複雑な製造プロセスを必要とし、かつ製造装置自体も大がかりで高価なものとなってしまうため、経済的な面で問題がある。このような問題を解決すべく有機材料による半導体素子の研究も行なわれているが、全ての問題を解決した、半導体素子は提供されていないのが現状である。

また、三極真空管にかわる電気・電子デバイス素子としてトンネル・エミッタ増幅器が提案されている【R. H. Davis & H. H. Hosack著JAP 34 (1963) 864】。このトンネル・エミッタ増幅器は、金属-絶縁性無機薄膜-金属薄膜-絶縁性無機薄膜-金属とサンドイッチ構造にし、3つの金属部分をエミッタ、ベース、コレクタとしたものであり、薄膜の厚さを100 Å以下にし、エミッタからベースへの電子の流れをトンネルで行なわせ、トンネル電流をベース電極で制御するものである。これにより、増幅作用をもち、理論的には非常に高い周波数まで動作可能となるのであるが、現在のところ増幅器としてまだ実用化されて

いない。

【発明が解決しようとしている課題】

従って、本発明の目的は、三極真空管、多極真空管等にみられるような増幅作用を持ちトランジスタの長所を兼ね備え、なおかつ経済的に製造できる電気・電子デバイス素子を提供することである。

【課題を解決するための手段及び作用】

本発明によれば、一對の電極間に絶縁性もしくは半絶縁性を有する有機薄膜を配置し、その有機薄膜中に電子および正孔等の担体の流れを制御すると同時に担体が通過しうるような形状を持つ制御格子領域を設けることにより、三極真空管あるいは多極真空管等と同様の増幅作用を有する電気・電子デバイス素子を実現したものである。

以下、本発明を図面を用いて詳細に説明する。

第1図は本発明に係わる電気・電子デバイス素子の一構成例を示す断面図である。第1図では、基板6上に下地電極1を設け、その上に有機薄膜層2、制御格子層3、有機薄膜層4の順に制御格

子層を有機薄膜層でサンドイッチする様に形成し、さらにその上に上部電極5を積層することにより本発明で示す電気・電子デバイス素子を作製している。

本発明に係る有機薄膜2及び4に適用可能な材料としては、絶縁性もしくは半絶縁性を示す有機材料であることが必要だが、現在公知の有機材料のほとんどが可能である。

有機薄膜層の形成に関しては、具体的には蒸着法やクラスターイオンビーム法等の適用も可能であるが、制御性、容易性そして再現性から公知の従来技術の中ではLB法が極めて好適である。

このLB法によれば、1分子中に疎水性部位と親水性部位とを有する有機化合物の単分子膜またはその累積膜を基板上に容易に形成することができ、分子オーダーの厚みを有し、かつ大面積にわたって均一、均質な有機超薄膜を安定に供給することができる。

LB法は、分子内に親水性部位と疎水性部位とを有する構造の分子において、両者のバランス（両

有機材料

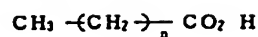
親媒性のバランス)が適度に保たれている時、分子は水面上で親水性基を下に向けて単分子の層になることを利用して単分子膜またはその累積膜を作成する方法である。

疎水性部位を構成する基としては一般に広く知られている飽和及び不飽和炭化水素基や縮合多環芳香族基及び鎖状多環フェニル基等の各種疎水基が挙げられる。これらは各々単独又はその複数が組合されて疎水性部分を構成する。一方親水性部分の構成要素として最も代表的なものは、例えばカルボキシル基、スルホン酸基及び四級アミノ基等の親水性基等が挙げられる。

これらの疎水性基と親水性基をバランス良く併有する分子であれば、水面上で単分子膜を形成することが可能である。尚、一般的にはこれらの分子は絶縁性もしくは半絶縁性の単分子膜を形成し、よって単分子累積膜も絶縁性もしくは半絶縁性を示すことから本発明に対し極めて好適な材料といえる。

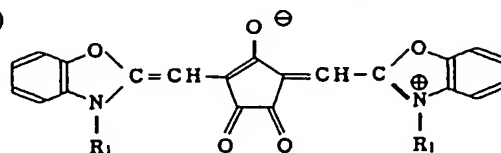
下記の如き分子等が挙げられる。

[I] 脂肪酸

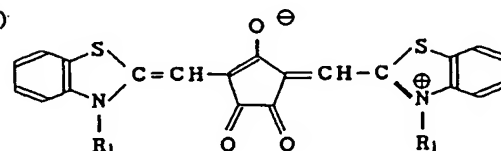

 $n = 11 \sim 22$

[II] クロコニックメチン色素

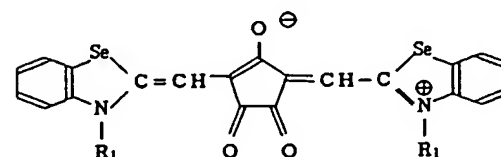
1)



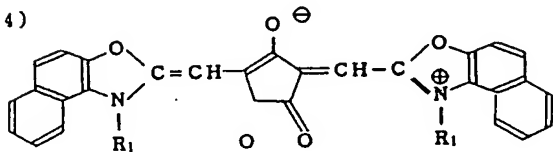
2)



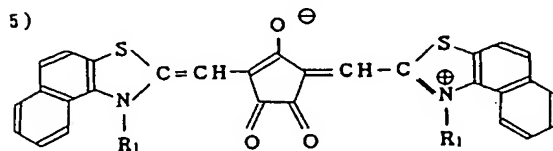
3)



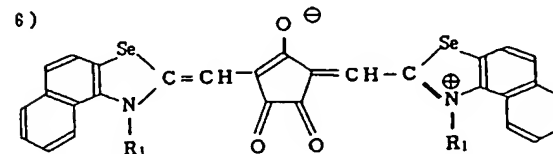
4)



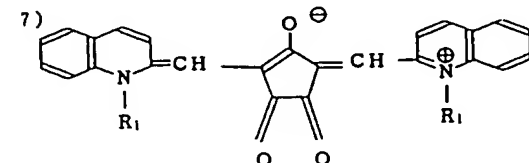
5)



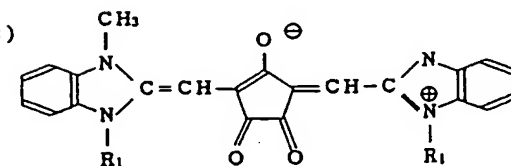
6)



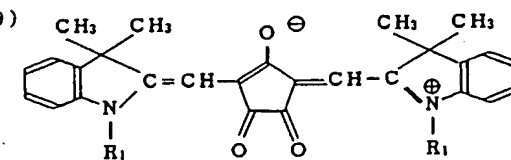
7)



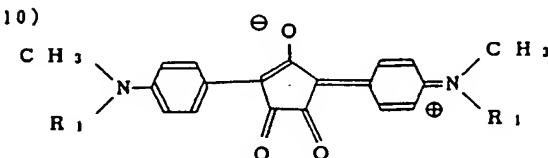
8)



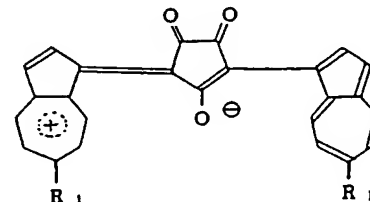
9)



10)

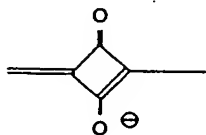


11)



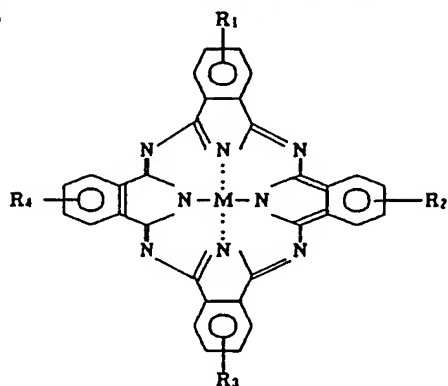
【Ⅲ】スクアリリウム色素

【Ⅱ】で挙げた化合物のクロコニックメチン基を下記の構造をもつスクアリリウム基でおきかえた化合物。

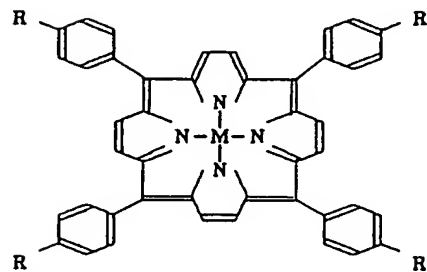


【Ⅳ】ポルフィリン系色素化合物

1)



2)

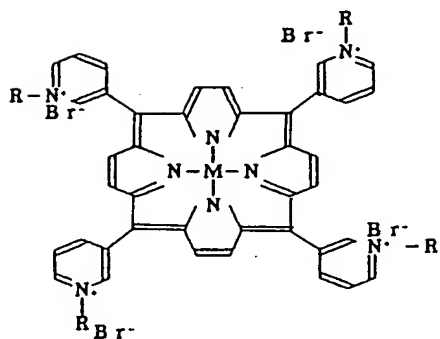


$$R = \text{OCH}(\text{COOH})\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \quad 5 \leq n \leq 25$$

$$M = \text{H}_2, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Al-Cl}$$

及び 希土類金属イオン

3)

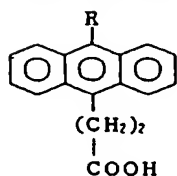


$$R = \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \quad 5 \leq n \leq 25$$

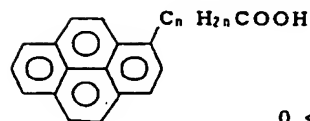
$$M = \text{H}_2, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Al-Cl}$$

及び 希土類金属イオン

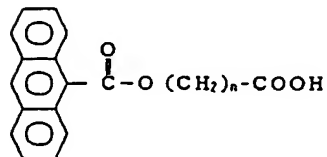
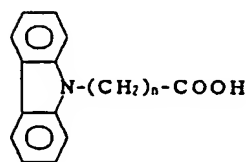
【Ⅴ】縮合多環芳香族化合物



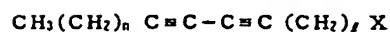
$$R = \text{C}_4\text{H}_9 \sim \text{C}_{12}\text{H}_{25}$$



$$0 \leq n \leq 20$$



【Ⅵ】ジアセチレン化合物



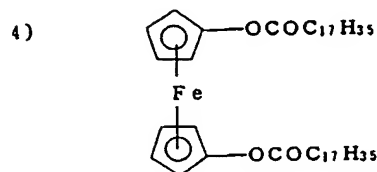
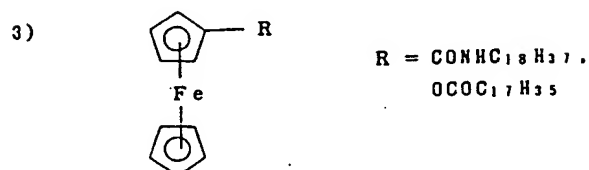
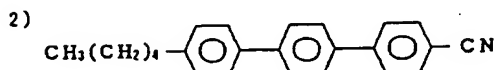
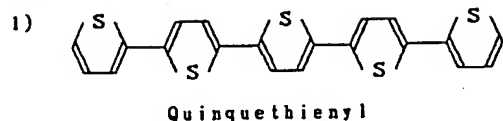
$$0 \leq n, l \leq 20$$

$$\text{但し } n + l > 10$$

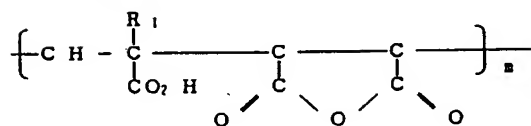
Xは親水基で一般的には-COOHが用いられるが

-OH, -CONH₂ 等も使用できる。

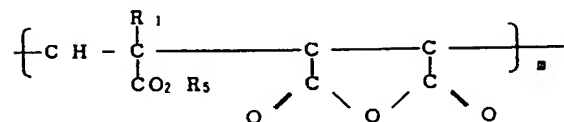
[VII] その他



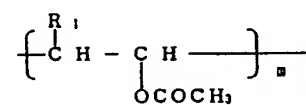
3) アクリル酸コポリマー



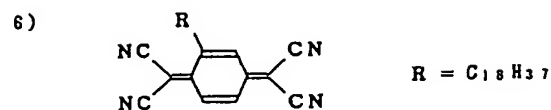
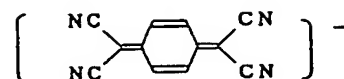
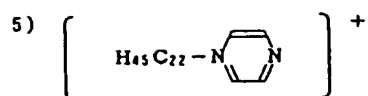
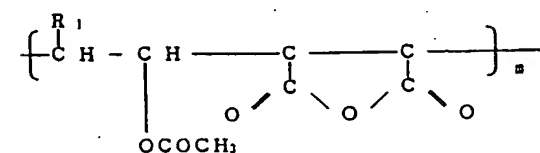
4) アクリル酸エステルコポリマー



5) ポリビニルアセテート



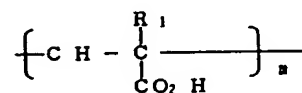
6) 酢酸ビニルコポリマー



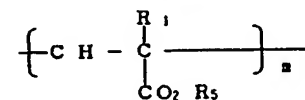
分子量10000以上の有機高分子材料

[I] 付加重合体

1) ポリアクリル酸

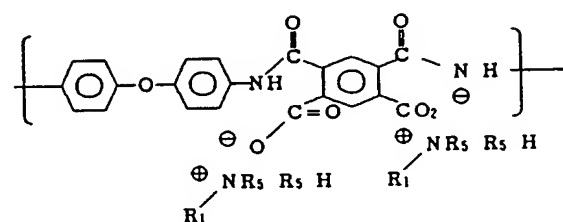


2) ポリアクリル酸エステル

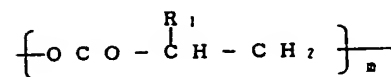


[II] 縮合重合体

1) ポリアミド

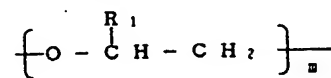


2) ポリカーボネート



[III] 開環重合体

1) ポリエチレンオキシド



ここで R_1 は水面上で単分子膜を形成しやすくするために導入された長鎖アルキル基で、その炭素数 n は $5 \leq n \leq 30$ が好適である。

また R_2 は短鎖アルキル基であり炭素数 n は $1 \leq n \leq 4$ が好適である。重合度 m は $100 \leq m \leq 5000$ が好適である。

尚、上記以外でもLB法に適している有機材料、有機高分子材料があれば、本発明に好適なのは言うまでもない。例えば近年研究が盛んになりつつある生体材料（例えばバクテリオロドプシンやチトクロームC）や合成ポリペプチド（PBLGなど）等も適用が可能である。

係る両親媒性の分子は水面上で親水基を下に向けて単分子の層を形成する。このとき、水面上の単分子層は二次元系の特徴を有し、分子がまばらに散開しているときは、一分子当り面積 A と表面圧 π との間に二次元理想気体の式、

$$\pi A = kT$$

が成り立ち、“気体膜”となる。ここに、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。 A を十分小

さくすれば分子間相互作用が強まり、二次元固体の“凝縮膜（または固体膜）”になる。縮合膜はガラスや樹脂の如き種々の材質や形状を有する任意の物体の表面へ一層ずつ移すことができる。この方法を用いて、単分子膜またはその累積膜を形成し、これを本発明が示す有機薄膜層2及び4として使用することができる。

具体的な製法としては、例えば、以下に示す方法を挙げることができる。

所望の有機化合物をクロロホルム、ベンゼン、アセトニトリル等の溶剤に溶解させる。次に第4図に示す如き適当な装置を用いて、係る溶液を水相9上に展開させて有機化合物の展開層11膜状に形成させる。

次にこの展開層11が水相9上を自由に拡散して広がりにすぎないように仕切板（または浮子）を設け、展開層11の面積を制限して膜物質の集合状態を制御し、その集合状態に比例した表面圧 π を得る。この仕切板12を動かし、展開層11の面積を縮小して膜物質の集合状態を制御し、表面圧を徐々

に上昇させ、膜の製造に適する表面圧 π を設定することができる。この表面圧を維持しながら、静かに清浄な基板10を垂直に上昇または下降させることにより有機化合物の単分子膜13が基板10上に移し取られる。このような単分子膜13は第5a図または第5b図に模式的に示す如く分子が秩序正しく配列した膜である。

単分子膜13は以上で製造されるが、前記の操作を繰り返すことにより所望の累積数の累積膜が形成される。単分子膜を基板上に移すには、上述した垂直浸漬法その他、水平付着法、回転円筒法等の方法でも可能である。

水平付着法は、基板10を水面に水平に接触させて単分子膜13を移しとる方法であり、回転円筒法は円筒形の基板10を水面上を回転させて単分子膜13を基板10の表面に移しとる方法である。

前述した垂直浸漬法では、表面が親水性である基板10を水面を横切る方向に水中から引き上げると有機化合物の親水性基が基板10の側に向いた有機化合物の単分子膜13が基板10の上に形成される

（第5b図）。前述のように基板10を上下させると、各行程ごとに一枚ずつ単分子膜13が積み重なって累積膜18が形成される。成膜分子の向きが引上行程と浸漬行程で逆になるので、この方法によると単分子膜13の各層間は有機化合物の疎水基と疎水基が向かいあうY型膜が形成される（第6a図）。これに対し、水平付着法は、有機化合物の疎水性基が基板10の側に向いた単分子膜13が基板10の上に形成される（第5a図）。この方法では、単分子膜13を累積しても成膜分子の向きの交代はなく全ての層において、疎水性基が基板10の側に向いたX型膜が形成される（第6b図）。反対に全ての層において親水性基が基板10の側に向いた累積膜18はZ型膜と呼ばれる（第6c図）。

単分子膜13を基板10の上に移す方法は、上記方法に限定されるわけではなく、大面積基板を用いる時には、ロールから水相中に基板10を押し出していく方法なども採り得る。また、前述した親水性基および疎水性基の基板10への向きは原則であり、基板10の表面処理等によって変えることもで

きる。

以上の如くして有機化合物の単分子膜13またはその累積膜16からなる有機薄膜層2及び4が形成される。

次に本発明における有機薄膜層2と4の間に位置する制御格子層3は、導電性もしくは半導電性材料でできており担体（電子または正孔）の流れを制御すると同時に担体が通過しうるような形状を持つことが必要である。制御格子層は例えば第7図に示す様な網目形、平行線形、あるいは穴あき形等が考えられるが前述した機能を満足する形状であれば、これらに限定されることなく所望の形状を選択できる。

また、制御格子層を形成する材料は、導電性もしくは半導電性を示す材料であれば有機・無機を問わない。例えば無機材料であれば、Au, Ag, Al, Ni, Ptなどの金属や合金、グラファイトやSi（単結晶ポリシリコン、アモルファス）やシリサイド（ニッケルシリサイド、パラジウムシリサイド）、GaAs, GaP, CdS, CdSeなどの半導体を始め

として数多くの材料が挙げられる。

また、有機材料においても、N-メチルフェナジウムTCNQ錯体テトラシアノキジメタンドコシルビリジニウム、ドコシルビリジニウム-ジテトラシアノキジメタン、オクタデシルビリジニウム-ジテトラシアノキノジメタン等の導電性の有機化合物が挙げられる。

制御格子層の形成に関しては例えば、所望の制御格子層の形状にあわせたマスクを使用して蒸着法やスパッタリング法、あるいはクラスターイオンビーム法等により導電性材料もしくは半導電性材料を成膜する方法が可能である。この場合は担体通過部は導電性材料もしくは半導電性材料が形成されない事になり、この部分は直接、有機薄膜層4が積層され、2の層と直接接し、担体の通過が可能となる部分ができる。また、蒸着法やスパッタリング法あるいはクラスターイオンビーム法等により導電性材料もしくは半導電性材料を有機薄膜層2上に成膜した後、リソグラフィ技術を用いて所望の形状にパターニングして制御格子

層を形成することも可能である。ただし、この場合は有機薄膜層2の材料がパターニングに耐えられることが必要である。

上記の形成方法以外に、LB法を用いた制御格子層形成方法がある。その方法はLB法によって制御格子層を成膜する際に所望の形状に応じて液面に導電性を示す分子もしくは半導電性を示す分子と有機薄膜層2および4の絶縁性もしくは半絶縁性を示す分子をパターン状に展開し、そのパターン状の成膜分子を有機薄膜層2上に移し取ることにによって制御格子層を形成する方法である。その一例を第8図を用いて簡単に説明する。

例えば第8a図に示す如くに成膜分子をパターン状に液面に展開する。一方をアラキジン酸などの絶縁性もしくは半絶縁性を示す分子（これを分子Aとする）、他方をテトラシアノキジメタンドコシルビリジニウムなどの導電性もしくは半導電性を示す分子（これを分子Bとする）として、これら2種の分子を第8a図に示す如くに液面17にA, B, A, B…の順に交互に展開して、該液面17上

にそれぞれ分子A, Bよりなる単分子膜a, bをストライプ状（例えばa₁, b₁, a₂, b₂…と言ったように）に形成した後、基板10を液面17を横切るように垂直に上下させてこれをそのまま移し取り、第8b図に示した如き平行線形の制御格子層を基板10上に形成したものである。

具体的には、上記の如き液面への成膜分子の展開は例えば以下のようにして行なうとよい。

まず、成膜分子を所要の溶媒、例えば上記アラキジン酸であればクロロホルム等、またテトラシアノキジメタンドコシルビリジニウムであればアセトニトリルとベンゼンの（1：1）混合溶媒等に溶解させた後、液面の面積を可変にすることのできる移動障壁等を有する水相に展開する。この際、例えば上記第8b図に示したようなストライプ状のパターンを得るのであれば、まず分子Aを液面17に展開し、移動障壁18-1を前方に移動させて分子の表面圧を上げ、単分子膜a₁を得る。この時、移動障壁18-2はフック18-3により18-1と同様に前後に動くことが可能である。

次に、移動障壁18-1に隣接するようにして膜拡散防止のための固定障壁（不図示）を設けた後、分子Bを液面に展開するべく移動障壁18-1を後方に移動させる。このような状態で、移動障壁18-1と単分子膜 a_1 との間に分子Bを展開し、移動障壁を上記と同様に前方に移動させ単分子膜 b_1 を得る。このような操作を順次繰り返して、それぞれ分子AおよびBが $a_1, b_1, a_2, b_2 \dots$ の順に交互に繰り返されたストライプ状のパターンを液面に得るのである。この際、固定障壁は液面に分子を展開するたび毎に順次移動させてゆき、液面へのパターン形成後にこれを取り除くとよい。

尚、移動障壁および固定障壁の形状を種々に変更することにより、上記ストライプパターンのみならず、所望形状のパターンを液面に得ることができるものである。

以上の様なLB法を用いた制御格子層形成方法を使えば、有機薄膜層2、制御格子層3、有機薄膜層4は全てLB法で形成することができ非常に有利となる。

しても従来公知の薄膜技術で充分である。但し、ここで注意を要するのは本発明における電気・電子デバイス素子作成において該LB膜上に設け、電極形成の際、LB層に損傷を与えてはならず、そのためには高温（ $>100^\circ\text{C}$ ）を要する製造或いは処理行程を避ける。また基板上に直接形成される電極材料はその電極必要があることである。表面がLB膜形成の際、絶縁性の酸化膜をつくらない導電材料、例えば貴金属やITOなどの酸化物導電体を用いることが好ましい。

[実施例]

以下に実施例を示して本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

以下に示す手順で下地電極（金属）1／有機薄膜層（単分子累積膜）2／制御格子層（金属）3／有機薄膜層（単分子累積膜）4／上部電極（金属）5の構造を有する試料（第2図）を作成した。第2a図は平面図を、第2b図は試料をA-A'面で切断した時の断面図をあらわしており、

また、本発明においては、一对の電極間の有機薄膜層中に流れる担体を制御格子層によって制御するため、電極間の厚さは10,000Å以下、好ましくは1,000Å以下にする必要がある。

本発明において、上記の如き薄膜を支持するための基板は、金属、ガラス、セラミックス、プラスチック材料等いずれの材料でもよく、更に耐熱性の著しく低い生体材料も使用できる。

上記の如き基板は、任意の形状でよく平板状であるのが好ましいが、平板に何ら限定されない。すなわち前記成膜法においては、基板の表面がいかなる形状であってもその形状通りに膜を形成し得る利点を有するからである。

一方、係る有機薄膜を挟持する電極材料も高い伝導性を有するものであれば良く、例えばAu, Pt, Ag, Pd, Al, In, Sn, Pbなどの金属やこれらの合金、さらにはグラファイトやシリサイド、またさらにはITOなどの導電性酸化物を始めとして数多くの材料が挙げられ、これらの本発明への適用が考えられる。係る材料を用いた電極形成法と

7-1, 7-2, 7-3は取り出し電極を示している。

まず、LB法により疎水処理（アラキジン酸Cd塩 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COO}^-\text{Cd}^{2+}]$ を3層累積）したガラス基板10（コーニング社製、7059）上にCrを下引き層として厚さ500Å真空蒸着（抵抗加熱法、基板温度室温）し、更にAuを同法により蒸着（膜厚1000Å）し、これを下地電極11とした。ただし、第2a図に示した様な形状にマスク蒸着した。係る基板6を担体としてLB法によりアラキジン酸Cd塩の単分子膜の累積を行ない、累積膜2を作成した。次に、累積方法の詳細を記す。アラキジン酸 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH})$ を濃度1mg/mlで溶かしたクロロホルム溶媒を、 KHCO_3 でpH6.4に調整した CdCl_2 濃度 $4 \times 10^{-4}\text{mol/l}$ で水温20℃の水相上に展開し水面上に単分子膜13を形成した溶媒の蒸発除去を待って係る単分子膜13の表面圧を30mN/mまで高め、更にこれを一定に保ちながら前記基板6を水面を横切る方向に定速10mm/minで静かに浸漬した後、続いて同速度で静かに引き上げ2層のY型単分子膜の累積を行なった。係る操作を適当回

数繰り返すことによって前記基板6上に、それぞれ2、4、6、8と10層の累積膜2を形成した。

次に係る膜面上にストライプ状のパターンのAl(幅10 μ m、膜厚100Å)をマスク蒸着(下地電極形成と同じ方法)し平行線形の制御格子層3を形成した。但し、取り出し電極72の部分のみ全面にAlを蒸着した。次にアラキジン膜Cd塩の単分子膜を前記と全く同じ方法でそれぞれ2、4、6、8と10層累積し、累積膜4を形成し、更に上部電極5としてAuを第2a図に示した様な形状にマスク蒸着(膜厚1000Å)した。

次に単分子累積膜が2層の試料に於て下部電極1、制御格子層3と上部電極5のそれぞれに対し7-1、7-2、7-3に於いてプローブを立てコンタクトを取った。このとき特に7-1に於いては単分子累積膜層をつき破る様、プローブを強く(金+圧 ≥ 50 mg)押しつけてコンタクトを取った。更に係るプローブにバイアス電圧 V_B 、用直流電源8-1、入力信号電源 V_{in} 8-2、入力バイアス電圧

V_B 、用直流電源8-3、負荷抵抗 R_L 8-4を接続し、第3図に示す電気回路を組み立てた。尚 R_L には金属被膜型300 Ω の抵抗体を用い、係る負荷抵抗に発生する電位 V_{out} をその両端に接続したオシロスコープ(入力抵抗1M Ω)にて観察した。

まず、入力信号源 V_{in} 8-2および V_B 8-3の出力を0Vに保ったまま、バイアス電圧 V_B 、用直流電源8-1により電極両端間に10Vのバイアス電圧を印加し、次に入力バイアス電圧 V_B 、用直流電源8-3により-3Vのバイアス電圧を印加した後、入力信号源 V_{in} により振幅20mV、周波数1kHzの正弦波を印加したところ、抵抗体の両端に同じく1kHzの振幅約100mVの正弦波が得られた。すなわち、係る試料が増幅素子として機能することが示された。

尚、周波数を1GHzまで変化させた限りに於いてはその増幅率はほとんど変化しなかった。

また、単分子累積膜が4、6、8、10層の試料において同様の検討を行なった結果、層数が増すにつれ若干増幅特性が落ちるものの同様の増幅特

性が得られ、係る試料が増幅素子として機能することが示された。

実施例2

有機薄膜2および4の単分子累積膜の層数を変えたことを除いては実施例1と全く同じ方法、同じ構成で第2図に示した試料を作成した。このときの単分子累積膜の層数を下表に示す。

表 1

有機薄膜2の層数	有機薄膜4の層数	単分子累積膜合計層数
2層	6層	8層
4層	8層	12層
6層	10層	16層
8層	12層	20層

有機薄膜2および4の層数をそれぞれ2層、6層とし2単分子累積膜合計層数が8層の試料について実施例1と同じ実験をしたところ V_{out} に V_{in} と同じ周波数の振幅約120mVの正弦波が得られ、実施例1で示した有機薄膜2と4の層数が4層づ

つで合計層数が8層の試料よりも良い増幅特性が得られた。

尚、表中の他の試料(単分子累積膜合計層数が12層、16層、20層のもの)についても同様の結果が得られ、係る試料が増幅素子として機能することが示された。

実施例3

有機薄膜2および4の材料をポリ- α -n-ヘキサデシルアクリル酸に変えたことを除いては実施例1と全く同じ方法、同じ構成で第2図に示した試料を作成した。ただし、ポリ- α -n-ヘキサデシルアクリル酸の単分子累積膜は以下の様に形成した。

ポリ- α -n-ヘキサデシルアクリル酸(分子量約10万)を濃度 1×10^{-3} (vol/vol)で溶かしたベンゼン溶液を KHCO_3 でpH6.7に調整した CdCl_2 濃度 5×10^{-4} mol/l、水温20℃の水相上に展開し、水面上に単分子膜を形成した。溶媒の蒸発除去を待ってこの単分子膜の表面圧を15mN/mまで高め、更にこれを一定に保ちながら基板を水面

に横切る方向に速度 3 mm/min で浸漬・引き上げを行い、単分子膜の累積を行った。係る操作を適当回数繰り返すことによりそれぞれ 2, 4, 6, 8 と 10 層の累積膜 2 または 4 を作成した。

有機薄膜 2 および 4 の層数が 2 層の試料について実施例 1 と同じ実験をしたところ、 V_{out} に V_{in} と同じ周波数の振幅約 110 mV の正弦波が得られ、係る素子が増幅素子として機能することがわかった。

また、単分子累積膜が 4, 6, 8, 10 層の試料において同様の検討を行なった結果、層数が増すにつれて若干増幅特性が落ちるものの同様の増幅特性が得られ、係る試料が増幅素子として機能することが示された。

実施例 4

有機薄膜 2 および 4 の材料をポリイソブチルメタクリレート (PIBM) に変えたことを除いては実施例 1 と全く同じ方法、同じ構成で第 2 図に試した試料を作成した。ただし、PIBM の単分子累積膜は以下の様に形成した。

実施例 5

制御格子層 3 の材料を有機材料にして LB 法を用いて形成した事を除いては実施例 1 と全く同じ方法・同じ構成で第 2 図に示した試料を作成した。

まず、実施例 1 と同様にして、ガラス基板を疎水処理した後下地電極 1 を成膜し、その上に有機薄膜層 2 となる単分子累積膜をそれぞれ 2, 4, 6, 8 と 10 層の計 5 個の試料を形成した後、制御格子層 3 を形成する。

次いで、移動障壁に隣接するように固定障壁 19 を配した。そして、移動障壁 18 を初期位置まで移動させた後、ドコシルビリジニウム—ジテトラシアノキジメタンを上記アラキジン酸の単分子膜と移動障壁の間の液面に展開した (第 9d 図参照)。溶媒を蒸発除去後、移動障壁 18 を移動させ、表面圧を 30 dyn/cm まで高めて上記アラキジン酸の単分子膜に隣接した状態で、ドコシルビリジニウム—ジテトラシアノキジメタンの単分子膜 b を 20 mm 幅に液面に形成した (第 9e 図参照)。

PIBM を濃度 $1 \times 10^{-3} \% (\text{vol/vol})$ で溶かしたベンゼン溶液を KHCO_3 で $\text{pH} 6.7$ に調整した CdCl_2 濃度 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 、水温 20°C の水相上に展開し、水面上に単分子膜を形成した。溶媒の蒸発除去を待ってこの単分子膜の表面圧を 15 mN/m まで高め、更にこれを一定に保ちながら基板を水面に横切る方向に速度 10 mm/min で浸漬・引き上げを行い、単分子膜の累積を行った。係る操作を適当回数繰り返すことによりそれぞれ 2, 4, 6, 8 と 10 層の累積膜 2 または 4 を作成した。

有機薄膜 2 および 4 の層数が 2 層の試料について実施例 1 と同じ実験をしたところ、 V_{out} に V_{in} と同じ周波数の振幅約 100 mV の正弦波が得られ、係る素子が増幅素子として機能することがわかった。

また、単分子累積膜が 4, 6, 8, 10 層の試料において同様の検討を行なった結果、層数が増すにつれて若干増幅特性が落ちるものの同様の増幅特性が得られ、係る試料が増幅素子として機能することが示された。

以後同様な操作を繰り返し行ない、液面 17 上に第 9f 図の如きストライプ状のパターンを得た。

最後に下地電極 1 および有機薄膜層 2 を積層してあるガラス基板を速度 10 mm/min で液面を横切るように往復させて該液面上のパターンを移し取ることにより、ドコシルビリジニウム—ジテトラシアノキジメタンを導電層とするストライプ状のパターンを持つ平行線形制御格子層を形成することができた。

その後、また実施例 1 と同様にして単分子膜をそれぞれ 2, 4, 6, 8 と 10 層累積し累積膜 4 を形成後上部電極を積層して第 2 に示した試料を作成した。

上記の様に作成した試料に於いて実施例 1 と同じ実験を行なった結果、本実施例の全てのサンプルに於いてほぼ同等の増幅特性が得られ、係る試料が増幅素子として機能することが示された。

以上述べてきた実施例中では有機薄膜層 2 および 4 にアラキジン酸の膜を使用していたが、絶縁性もしくは半絶縁性を有する材料であればこれに

限定することなく、またその形成方法もLB法に限らず、極めて薄く均一な絶縁性もしくは半絶縁性を示す有機薄膜が作成できる成膜法であれば使用可能である。具体的には真空蒸着法や電解重合法、CVD法等が挙げられ、使用可能な有機材料の範囲が広がる。又、有機薄膜にサンドイッチされる制御格子層に関しても、形状は実施例中で述べた平行線形に限定することなく、担体の流れを制御すると同時に担体が通過しうるような形状であればよく、例えば網目形、穴あき形等が挙げられる。又、その形成法についても、前述の機能を有する制御格子層を作成しうる成膜法であれば使用可能である。

更に、基板材料やその形状も本発明は何ら限定するものではない。

〔発明の効果〕

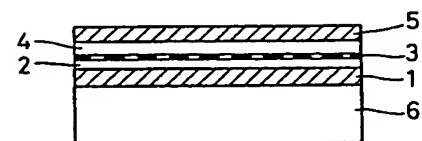
以上説明したように、一対の電極間に絶縁性もしくは半絶縁性を有する有機薄膜を配置し、その有機薄膜中に電子および正孔等の担体の流れを制御すると同時に担体が通過しうるような形状を持

つ制御格子領域を設けることにより、増幅作用をもつ電気・電子デバイス素子を実現することができた。それと同時に有機材料を使用すれば良いため材料の自由度が高くなり、また、LB法を使用して成膜できるため、分子オーダー（数Å～数十Å）による膜厚制御が容易に実現でき素子を形成する時の再現性が高くなり、なおかつ成膜装置自身が安価なため、経済的に製造できる電気・電子デバイス素子を提供することが可能となった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の電気・電子デバイス素子の断面図で、第2a図、第2b図は実施例で作成した試料の平面図および断面図である。第3図は本発明の増幅特性を測定した時に用いた測定器の電気回路図である。第4図は本発明の有機薄膜層をLB法によって形成する方法を図解的に示す図である。第5a図および第5b図は単分子膜の模式図であり、第6a図、第6b図、第6c図は累積膜の模式図である。第7図は本発明の制御格子層の形状の例である。第8a図および第8b図～第8f図は本発明の制御格子

層をLB法によって形成する方法を図解的に示す図であり、第8b図は形成したパターンを示している。

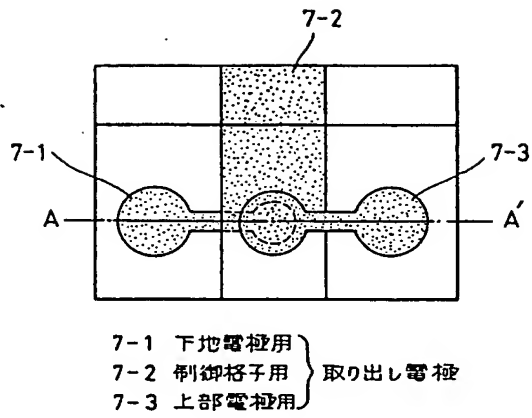


- 1---下地電極
- 2---有機薄膜層
- 3---制御格子層
- 4---有機薄膜層
- 5---上部電極
- 6---基板

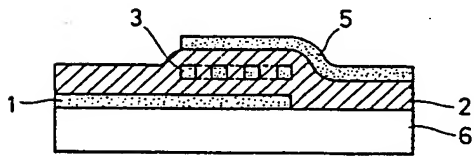
第1図

出願人 キヤノン株式会社

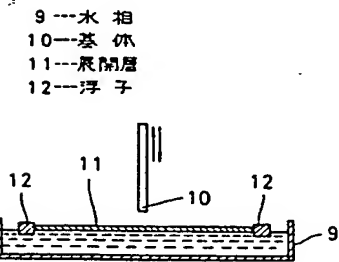
代理人 豊田 善雄



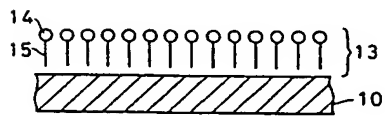
第2a図



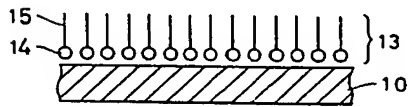
第2b図



第4図

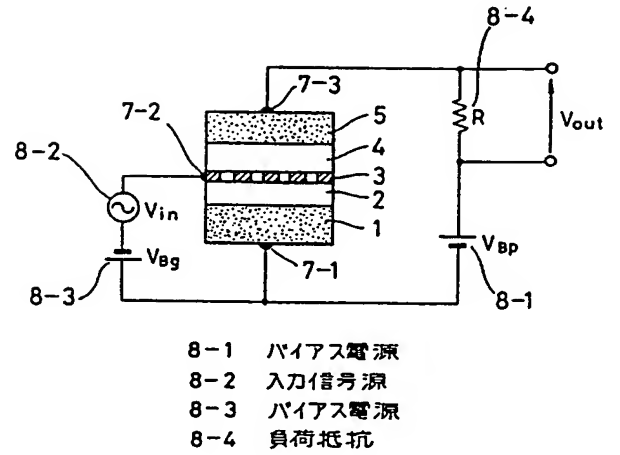


第5a図

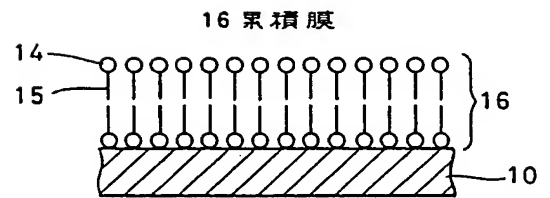


13---単分子膜
14---親水性部位
15---疎水性部位

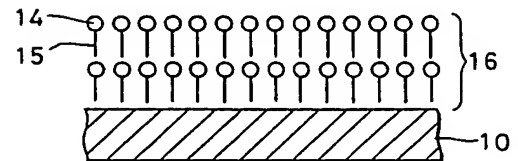
第5b図



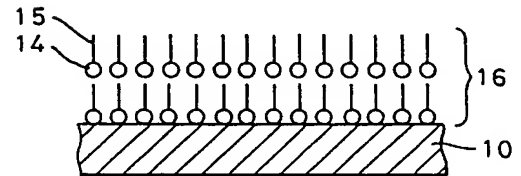
第3図



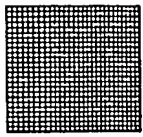
第6a図



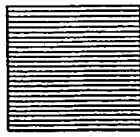
第6b図



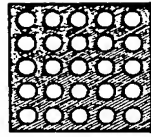
第6c図



網目形

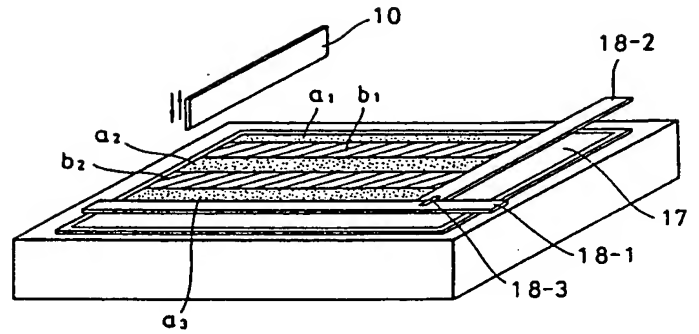


平行線形



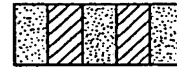
穴あき形

第7図



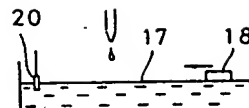
17 液面
18-1 } 移動障壁
18-2 }
18-3 フック

第8a図



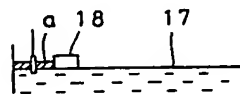
第8b図

第9a図

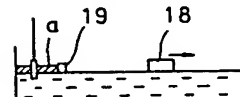


19 固定障壁
20 表面圧力計

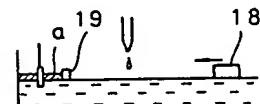
第9b図



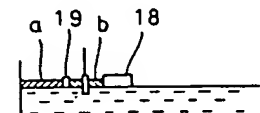
第9c図



第9d図



第9e図



第9f図

